

公開特許公報

昭53—22882

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)3月2日  
C 09 K 3/34 13(9) C 0 7229—4A  
G 02 F 1/13 101 E 5 7013—54  
G 09 F 9/00 101 E 9 7129—54  
G 09 F 9/30 104 G 0 7348—23  
発明の数 8  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭液晶材料

①特 願 昭52—97430  
②出 願 昭52(1977)8月12日  
優先権主張 ③1976年8月13日③イギリス国  
③33858/76  
③1977年3月15日③イギリス国  
③10839/77  
⑦発 明 者 デイビッド・コウツ  
イギリス国ハートフオードシャ  
ー・ピシヨツプス・ストートフ  
オード・ソーンペラ・ガーデン

ズ21  
⑦発 明 者 ジョージ・ウィリアム・グレイ  
イギリス国ハンバーサイド・コ  
テインガム・キングツリー・ア  
ヴエニユ49  
同 デイミーン・ジェラード・マク  
ドネル  
イギリス国ハンバーサイド・ハ  
ル・ヴィクトリア・アヴエニユ  
18  
⑧出 願 人 イギリス国  
⑧代 理 人 弁理士 川口義雄 外1名

1. 発明の名称

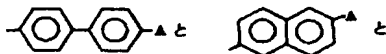
液晶材料

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



〔式中、Rは直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、  
該アルキル基は10個迄の炭素原子を有しており、  
又キラル中心を有してもよく、Xは、



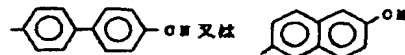
〔式中、Aはシアノ基、10個迄の炭素原子を  
有しており又キラル中心を有してもよい直鎖又  
は分枝鎖のアルキル基、又は内部のアルキル基  
が上記と同様であるアルコキシ基であり、且つ

Xはヘロゲン又は水素である)のいずれかであ  
る〕で表わされる、トランス-4-シクロヘキ  
サン-1-カルボン酸エステルから成る液晶材  
料。

(2) Rが8個迄の炭素原子を有しており且つAの  
アルキル基が8個迄の炭素原子を有することを  
特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶  
材料。

(3) Xが塩素であることを特徴とする特許請求の  
範囲第(1)又は(2)項に記載の液晶材料。

(4) Xが



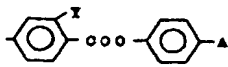
であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)〜  
第(3)項のいずれかに記載の液晶材料。

(5) Rが8個迄の炭素原子を有する直鎖アルキル  
基であることを特徴とする特許請求の範囲第(4)  
項に記載の液晶材料。

(9) 特に明細中の第1表及び第2表を参照して  
実質的に明細中に記載されていることを特徴  
とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(10) 特許請求の範囲第(4)~(9)項のいずれかに記載  
のシクロヘキサジエステル、又はこれらのシク  
ロヘキサジエステル相互の混合物又はこのシク  
ロヘキサジエステルと他の適当な液晶材料との  
混合物を液晶材料として有することを特徴とす  
るねじれたネマチックセル又は相変換セル電子  
光学表示装置。

(9) Xが



(式中、Xはハロゲン又は水素で、Aはアルキ  
ル基又はアルキルオキシ基であり、このアルキ  
ル基は10個迄の炭素原子を含有する直鎖又は  
分枝鎖アルキル基である)であることを特徴と  
する特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(9) Xは塩素、Rは8個迄の炭素原子を含有する  
直鎖アルキル基で、Aはそれぞれ8個迄の炭素  
原子を含有する直鎖アルキル基又は直鎖アルキ  
ルオキシ基であることを特徴とする特許請求の  
範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(10) 特に明細書中の第3表及び第4表を参照して  
実質的に明細書中に記載されていることを特徴  
とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(11) 特許請求の範囲第(4)~(10)項のいずれかに記  
載のシクロヘキサジエステルか、又はこのよ  
うなシクロヘキサジエステルと比較的高度の  
正の誘電異方性を有する適当な液晶材料との混  
合物(溶液)を液晶材料として有する、ねじれ  
たネマチックセル又は相変換セル電子光学表示  
装置。

(12) シクロヘキサジエステル又はジエステルが低  
融点ネマトゲンと混合されていることを特徴と  
する特許請求の範囲第(1)項又は第(11)項に記載

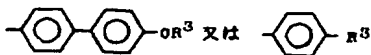
のねじれたネマチックセル。

(13) 低融点ネマトゲンが4-アルキル-4'-ニ  
アノビフェニルであることを特徴とする特許請  
求の範囲第(12)項に記載のねじれたネマチック  
セル。

(14) 低融点ネマトゲンが4-n-ヘプチル-4'-  
ニアノビフェニルであることを特徴とする特許  
請求の範囲第(12)項に記載のねじれたネマチッ  
クセル。

(15) シクロヘキサジエステル又はシクロヘキサ  
ジエステルがコレステロゲンと結合されている  
ことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第  
(11)項に記載の相変換セル。

(16) Xが



(式中、R<sup>3</sup>は10個迄の炭素原子を含有する

直鎖又は分枝鎖アルキル基である)であること  
を特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液  
晶材料。

(17) RとR<sup>3</sup>とが8個迄の炭素原子を含有する同  
一の又は異なる直鎖アルキル基であることを特  
徴とする特許請求の範囲第(16)項に記載の液晶  
材料。

(18) 特に明細書中の第5表及び第6表を参照して  
実質的に明細書中に記載されていることを特徴  
とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(19) 特許請求の範囲第(16)~(18)項のいずれかに  
記載のシクロヘキサジエステルか又はこの  
シクロヘキサジエステルと他の適当な液晶  
材料との混合物(溶液)を液晶材料として有す  
る、ダイナミックスクエーリング(dynamic  
scattering)セル又はフリードリッヒ

(Frederickes)型セルの電子光学表示装置。

(20) アルキル基のいずれか又は全てがキラル中心

を有することを 徴とする特許請求の範囲第(1)～(19)項、第(21)～(22)項及び第(16)～(19)項のいずれかに記載の液晶 料。

(21) キラル中心を有するアルキル基が(9)-2-メチルブチルであることを特徴とする特許請求の範囲第(20)項に記載の液晶材料。

(22) 特に明細書中の実施例を参照して実質的に明細書中に記載されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(23) 逆方向にねじれた区域の形成を防止するために特許請求の範囲第(20)～(22)項のいずれかに記載の液晶材料を低割合で含有する強度の正の誘電異方性を有するネマチック液晶物を、液晶材料として有するねじれたネマチックセル。

(24) 特許請求の範囲第(20)～(22)項のいずれかに記載の液晶材料を有するコレステル-ネマチック相変換表示装置。

#### 5. 発明の詳細な説明

本発明は液晶特性を示すエステルに係る。

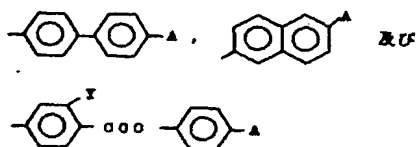
液晶相は 有機化合物により示され、且つ結晶相と完全に無秩序な液相との間に存在する中間相を形成しており、該中間相においては、ある長く伸びた分子の配列が生じている。

2つの広汎な種の液晶相が存在する。即ち、長く伸びた分子配列が実質的にラメラ(lamellar)面であるスメクチック中間相と、分子配列が実質的に直線状であり即ち分子が該分子の長手軸を平行にして配列される傾向があるネマチック中間相とである。コレステリック中間相は、ネマチック中間相のサブクラスとして含まれる場合があり且つ別個の中間相として分類される場合もある。この最後の種即ちコレステリック中間相は、ネマチック中間相の直線状の分子秩序の上に設置された螺旋状に長く伸びた分子秩序を有する。

本発明による液晶材料は一般式



〔式中、Rは10個まで、好ましくは8個までの炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基でありRはまたキラル中心を有してもよく、Xは下記の中から選択される。〕



〔式中、Aはシアノ基、10個迄、好ましくは8個迄の炭素原子を含有し且つキラル中心を有してもよい直鎖又は分枝鎖のアルキル基、又はアルコール基であつてその場合のアルキル基は上記に定義した通りであり且つIはハロゲン(好ましくは塩素)、又は水素である)〕。

本発明の液晶材料は、通常液晶の材料を混合し

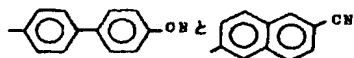
た場合に起る粘度の過剰の上昇を生起させることなく、他の液晶材料のネマチック液晶範囲を拡大する能力を有する。

(以下 余 白)

上記に示したシクロヘキササンジエステルのほかに、この性を有するが、化合物の個々のクラスの特別な性によつてこれらの化合物の使用に最適なタイプの装置が決定される。

基Aがシアノ基である本発明のシクロヘキササンジエステルは、一般に、高度の正の誘電異方性を有している。

好ましくは、このような材料は上記式(1)を有し、式(1)においてRは上記と同義であり且つXは

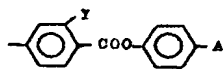


とのいずれかであり、本発明の1態様によれば、ねじれたネマチックセル又は相変換セル電子光学表示装置はその液晶材料として上記に定義したシクロヘキササンジエステル又は該材料と他の適当な液晶材料との混合物(溶液)を含有する。

好ましくは、ねじれたネマチックセルは、上記に定義したシクロヘキササンジエステルを、例えば

4-ロ-ヘブテル-4-シアノビフェニルの如き低融点ネマトゲン又はシアノビフェニルの前記クラスの他のメンバーと結合した状態で含有している。

本発明によるシクロヘキササンジエステル、即ち一般式(1)を有し、該式(1)においてRは上記と同義であり、Xは

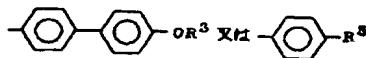


〔式中、Yはハロゲン(好ましくは塩素)又は水素であり、Aはアルキル基又はアルキルオキシ基であつて、アルキル基は10個迄、好ましくは8個迄の炭素原子を含有する直鎖又は分枝鎖アルキル基である〕

である物質は、一般に、個々によつて<sup>正</sup>誘電性又は<sup>負</sup>誘電性の比較的小さい誘電異方性を有しており、本発明の第8の態様によれば、ねじれたネマチックセル又は相変換セル電子光学表示装置は、その液晶

材料として上記と同義のシクロヘキササンジエステルを、比較的高度の正の誘電異方性を有する他の適当な液晶材料との混合物(溶液)状態で含んでいる。好ましくは、ねじれたネマチックセルは、上記に定義したシクロヘキササンジエステル又はシクロヘキササンジエステルを、例えば4-ロ-ヘブテル-4-シアノビフェニルの如き低融点ネマトゲン又はアルキルシアノビフェニルのそのクラスの他のメンバーと結合した状態で含む。更に、相変換セルは上記のシクロヘキササンジエステル又はシクロヘキササンジエステルをコレステロゲンと結合した状態で含むてもよい。

基Aがアルキル基又はアルコキシ基である本発明のシクロヘキササンジエステルは、通常負の誘電異方性を有している。好ましくは、このような物質は、本明細書のために、シクロヘキササンモノエステルとして示すが、式(1)で示され、該式(1)においてはRは上記と同義でありXは



〔式中、R<sup>5</sup>は10個迄、好ましくは8個迄の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキル基〕であり、本発明の第8の態様によれば、ダイナミックスキャタリング(dynamic scattering)セル又はフリードリッヒ(Freedericks)型セル電子光学表示装置はその液晶材料として上記のシクロヘキササンモノエステル又はこの物質と他の適当な液晶材料との混合物(溶液)を含む。

本発明のエステルがR又はAとしてキラル分枝鎖アルキル基を含む場合、形成される液晶相はコレステリックであり、この相の公知の螺旋状分子配列を有している。コレステリック螺旋のピッチは分子の性質とその内部のキラル中心の位置とに依存して定まる。このようなエステルは、低融点で強い正の誘電異方性を有するネマチック混合物への添加物として用いて、ねじれたネマチック

メ表示装置に逆方向にねじれた部分が形成されることを防ぐ。このようなエステルは、又、互いの混合物として及びケラを有してもよく且つ液晶相を示してもよい他の適当な物質との混合物として用いてもよく、これはコレステリック-ネマチック相変換型の表示装置において使用し得るべく適当なピッチ長さと温度範囲のコレステリック相を示す溶液（好ましくは共融混合物）を生成するためである。

次に本発明を参考としてのみ示した下記実施例を参照して詳述する。これらの実施例は本発明の化合物の製造方法を示し且つ本発明によるある化合物の物理的特性を示すものである。

実施例において、下記の記号は次の如を示す。

- - 結晶
- B<sub>A</sub> - スメタチアツタム
- Ch - コレステリック
- B - ネマチック

（式中Rは直鎖、分枝鎖又は分枝鎖で且つケラであるアルキル基である）。

成るアルキルベンゼン、特にp-アルキルベンゼンは商業的に入手し得るがそうでない場合には段階A<sub>1</sub>によりブロムベンゼンより製造しなければならない。ブロムベンゼンから(H)-2メチルブチルベンゼンを介してのトランス-4-(H)-2-メチルブチルシクロヘキサン-1-カルボン酸の製造を実施例を参照して次に説明する。

段階A<sub>1</sub>： (H)-2-メチルブチルベンゼンの製造

ナトリウムで乾燥させたジエチルエーテル(800ml)中にブロムベンゼン(0.51モル)を溶解させて成る溶液をナトリウム乾燥エーテル(50ml)中のマグネシウム屑(0.51g原子)中に滴下する。反応を促すべくヨウ素結晶5個を加える。ブロムベンゼンを加えることにより反応は持続的に保たれる。滴下の完了後、溶液を室温下で1

1 - イソトロピック液

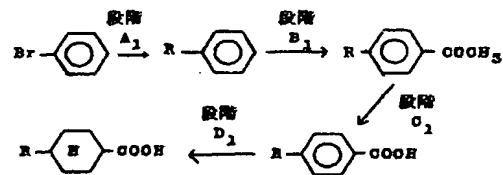
( ) - 温度の周囲の括弧は、加熱サイクル中には認められないが冷却中には発現するモノトロピック遷移を示す。

又、相変換は、例えば結晶→スメタチアツタムへの変換の場合○→B<sub>A</sub>で表わす。温度の単位は℃で表わされている。

本発明の化合物は、ある種のカルボン酸、フェノール及びヒドロキシカルボン酸のエステル化により製造される。

#### 実施例1

本実施例は下記工程によるトランス-4-アルキルシクロヘキサン-1-カルボン酸の製造を示す。



時間加熱する。

次にグリニャール試薬の溶液を氷浴で冷却し、エーテル(80ml)中の塩化第2鉄(0.0025モル)を加える。ナトリウムで乾燥させた次にエーテル(100ml)に(H)-2-メチルブチルブロマイド(0.54モル)を溶解させて成る溶液を30分間にわたって加える。この混合物を48時間25℃で攪拌し脱ける。次にこの混合物を20%の塩酸水溶液中に注入し0℃に冷却して、30分間攪拌する。生成物をエーテル中に抽出し、抽出物を水で洗浄し乾燥させる(MgSO<sub>4</sub>)。エーテルを蒸発除去し、油状残渣を留置する。沸点120℃の(H)-2-メチルブチルベンゼンの分留を水銀柱15mmの圧力で収集する。

段階B<sub>1</sub>： 4-(H)-(2-メチルブチル)アセトフェノンの製造

攪拌した無水アルミニウムトリクロリド(0.295モル)を乾燥二酸化炭素(50ml)中に溶解させ

る。アセチルクロリド(885モル)と段階A<sub>1</sub>で製造した4-(H)-2'-メチルブチルペンゼン(885モル)を乾燥二酸化炭素(80ml)中に溶解させて、無水条件下で上記アルミニウムトリクロリドの懸濁液中加入する。次にこの混合物を一夜撹拌し続ける。反応混合物から懸濁を蒸留させて粘性残液を昇水上に注入し50分間撹拌した。生成物をエーテル中に抽出し水で洗浄し乾燥させる(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。回転蒸発によりエーテルを除去し、油状残液を蒸留する。生成物は水銀柱0.1mmの圧力で95℃で沸騰する。

(以下余白)

特開昭53-22882(6)  
段階C<sub>1</sub>: 4-(H)-(2'-メチルブチル)安息

#### 息 酸の製造

安息(156g)を、水酸化ナトリウム(3.8モル)の水(700ml)0℃溶液中に溶解させて得られた次亜安息酸ナトリウムの溶液を、ジオクサン(500ml)中に段階B<sub>1</sub>で製造した4-(H)-(2'-メチルブチル)アセトフェノン(0.2モル)を溶解させてよく撹拌した溶液中加入する。添加時を通じて及び添加後15分間にわたって、温度を35-40℃に保つ。過剰の次亜安息酸ナトリウムを、メタ重亜硫酸ナトリウムの溶液を加えることにより除去する。水(3.8l)を加えて、反応混合物からプロセラムを蒸留する。溶液を冷却し、濃塩酸で酸性化し、沈殿生成物を濾過し水で洗浄する。生成物をエタノール/水から晶出させる。無色結晶の融点は130℃である。

段階D<sub>1</sub>: トランス-4-(H)-(2'-メチルブチル)シクロヘキサノン-1-カル

#### ボン酸の製造

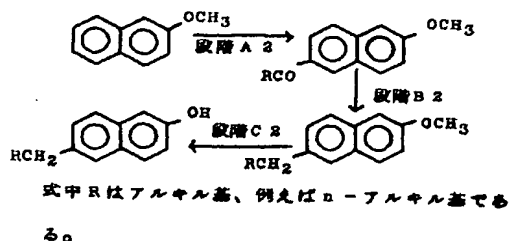
4-(H)-(2'-メチルブチル)安息香酸(0.2モル)を水酸化ナトリウム(0.208モル)の水(160ml)溶液中に溶解させて成る溶液に、オートクレーブ(1l)中で125℃、水素圧170atmでラネ-ニフケル触媒(10g)を存在させて30時間にわたり水素添加する。冷却し、触媒を分別し、母液をエーテルで洗浄する。水性層を分離して酸性化する。沈殿した酸をエーテル中に抽出し、エーテル抽出物を水で洗浄した後乾燥させた(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。エーテルを留去し、酸をメタノール(200ml)に溶解させる。溶液を60g、30gとのテオ尿素で連続的に処理する。テオ尿素での各処理後に、形成された結晶物質を分別する。結合結晶物質を5%水酸化カリウム水溶液(800ml)中に溶解させる。この溶液を酸性化して、沈殿した4-トランス-(H)-(2'-メチルブチル)シクロヘキサノン-1-カルボン酸

をエーテル中に抽出する。エーテル抽出物を水で洗浄し乾燥させる(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。エーテルを蒸発除去し、生成物をアセトンから晶出させる。融点は50.3℃である。

このクラスのカルボン酸の他のメンバーも又、類似の方法により製造し得るが、このことは当業者には極めて明らかであろう。

#### 実施例2

下記工程による6-アルキル-2-ナフトールの製造。



#### 段階A<sub>2</sub>

フリーデル-クラフツ アキレーション  
(Friedel-Crafts Acylation) による6-  
アルカノイル-2-メトキシナフタレンの製造は  
下記のとおり実施し得る。

商業的に入手し得る2-メトキシナフタレン  
(25.8g; 0.15モル)を、無水アルミニウム  
トリクロリド(22g; 0.17モル)を乾燥エト  
ロベンゼン(120ml)に溶解させて成る冷溶液  
に加える。この攪拌混合物に過剰なアルカノイル  
クロリド( $R-CO-Cl$ )(0.17モル)を滴  
下し、この滴下終了後、混合物を室温で48時間  
放置する。この黒色混合物を次に水と水と濃硫酸  
との混合物上に注ぎ、0.5時間攪拌する。エトロ  
ベンゼン層を分離し無水硫酸マグネシウム上で乾  
燥させる。この混合物を次に減圧下で蒸留する。  
最初にエトロベンゼンが除去され、次に目的とす  
る生成物が1mmHgの圧力、約180~200℃  
で蒸留される。この生成物は通常冷却により固化  
する。

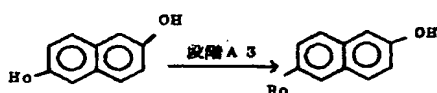
段階B2: 6-アルカノイル-2-メトキシナ  
フタレンの6-アルキル-2-メト  
キシナフタレンへの交換は、アルブレヒト、グス  
タフソン及びホルガン(Albrecht, Gustafson  
and Horgan)により記載(J Org Chem  
1972 37 3555)の標準合成法により  
実施し得る。

段階C2: 6-アルキル-2-ナフトールへの  
交換。

常時沸騰している45%臭化水素酸(24ml)  
と45%の臭化水素の水酢酸溶液との混合物中に  
6-アルキル-2-メトキシナフタレン(6.5g)  
を混合したものを還流下で24時間加熱する。こ  
の溶液を冷却し、多量の水の中へ注入し、沈殿し  
た6-アルキル-2-ナフトールをポンプで濾過  
する。生成物を乾燥し、例えば水性エタノールの  
如き適当な溶媒から結晶化させる。

#### 実施例3

商業的に入手し得る2, 6-ジヒドロキシナフ  
タレンから下記工程による6-アルコキシ-2-  
ナフトールの製造。

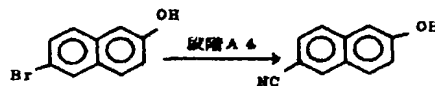


式中Rはアルキル基、例えば、n-アルキル基で  
ある。

この工程は、ノイベルト、カルリノ、ドンドッ  
キイ及びフィシエル(Neubert, Carlino,  
D'Sidocky and Fiesel)(Liquid Crystals  
and ordered fluids, Vol 2 (Edited by  
J F Johnson and R S Porter) Plenum  
Press, NY, 1973, P. 303)により記載  
のp-キノールのモノアルキレーションに関する  
方法と類似であるが適宜に変更を加えた方法によ  
り実施し得る。

#### 実施例4

下記工程による6-シアノ-2-ナフトールの  
製造。

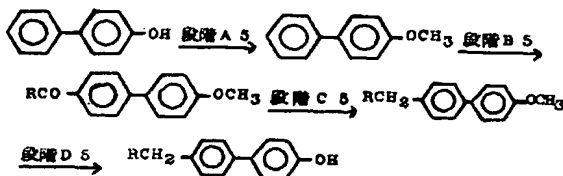


商業的に入手し得る6-ブロモ-2-ナフトー  
ル(12.2g)とN-メチル-2-ピロリドン  
(23ml)とシアン化銅(I)との混合物を2時間に  
わたり還流下で加熱し且つ微しく攪拌する。 $CaC_2$   
ガードチューブを用いて混合物を大気中の湿気より  
保護する。冷却後、混合物を、水(800ml)と  
濃硫酸(8ml)とに塩化鉄(III)を溶解させた温溶液  
(60℃)中に注入し攪拌する(20分間)。冷  
却した混合物をエーテルで2度(2×100ml)  
振とうし、結合有機抽出物を水洗する。溶媒を回  
転蒸発させて青白褐色の固体を得、これを水とエ  
タノールとの混合物から結晶化させる(脱色用炭  
素を使用)。これにより無色結晶が得られる。融

点159-160℃。

#### 実施例5

4'-アルキル-4-ヒドロキシビフェニル-  
4-ヒドロキシビフェニルの下配工程による製造。



式中Rは、アルキル基、例えばn-アルキル基である。

#### 段階A5:

4-メトキシビフェニルはA I Vogel, Longmans Green and Co, London, 3rd edition, p 670による「Practical Organic Chemistry」に記載の硫酸ジメテルを用いた標準的方法により製造し得る。

#### 段階B5:



(式中Rはアルキル基、例えばn-アルキル基である。)この工程は、p-キノールの<sup>アル</sup>モノケレーションに用いられる方法 (Neubert, Carlino, D'Sodocky and Fishel, "Liquid Crystals and Ordered Fluids", Vol 2, edited by J F Johnson and R S Porter, Plenum Press, NY, 1973, p 303) と類似であるが適当に変更を加えた方法により実施し得る。生成物をエタノールの如き溶媒から結晶させて無色結晶として得る。

上記実施例3参照。

#### 実施例7

下配工程による4'-シアノ-4-ヒドロキシビフェニルの製造。

特開53-22882(8)  
4'-アルカノイル-4-メトキシビフェニル

の製造は、反応時間を(48時間から)24時間に短縮し且つ生物をニトロベンゼンの蒸気蒸留により分離する点を除いては、実施例2の段階A2と同様の方法により実施し得る。その後固状残渣をメタノール又はエタノールから結晶化する。

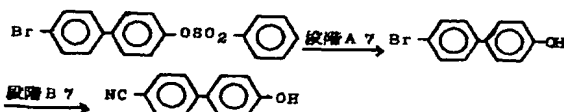
段階D5: 4'-アルカノイル-4-メトキシビフェニルの4'-アルキル-4-メトキシビフェニルへの交換は、実施例2の段階B2のAlbrecht, Gustafson 及び Morgan (J. Org. Chem., 1972, 37, 3555)の標準的方法により行うことができる。

#### 段階D5:

4'-アルキル-4-ヒドロキシビフェニルの交換は実施例2の段階C2の方法と類似の方法により実施し得る。

#### 実施例6

下配工程による、商業的に入手し得る4,4'-ジヒドロキシビフェニルからの4'-アルコキシ-4-ヒドロキシビフェニルの製造。



商業的に入手し得る4'-ブロモ-4-ベンゼンスルフォニルオキシビフェニルを、水と溶媒としてのジオキサソンの混合物中で標準的方法により水酸化ナトリウムで加水分解する。エタノールからの生成物の結晶化により得られた無色結晶は融点166℃である。

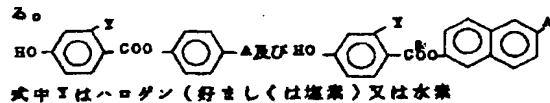
#### 段階B7:

4'-シアノ-4-ヒドロキシビフェニルへの交換は実施例4の段階A4と同様の方法により実施し得る。生成物を水とエタノールとの混合物から結晶化する。これにより融点198℃の青白褐色の針状晶が得られる。



実施例 8

本発明の化合物のあるものの製造には下式のタイプのヒドロキシエステルの中間製造を必要とする。



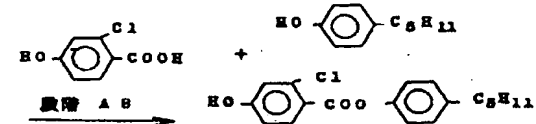
式中 I はハロゲン（好ましくは塩素）又は水素で、A はアルキル、アルコキシ又はシアノ基である。これらの化合物の一般的製造法は、2-クロロ-6-ヒドロキシ安息香酸、又は 6-ヒドロキシ安息香酸の関連する 6-置換フェノール又は 6-置換フェノールを用いてのエステル化を含む。後者の製造法は上記実施例 5, 6, 7, 8 及び 9 に記載されている。

上記ヒドロキシエステルの製造に必要な原料のうち、6-シアノフェノールは商業的に入手し得る。6-アルキルフェノール類は商業的に入手し得るか、又はベンジルピニン、ドジュー、クロベン及びボベン (Van der Veen, de Jon,

特開昭53-22882(9)

Grobbe and Boven)(Mol Cryst Liq Cryst, 1972, 17, 291) に記載の 6-アルキルアニリンの製造、その後のアミンのチマロシアゾ化及び硫酸ジアゾニウムの加水分解法の如き標準的方法により製造される；6-アルコキシフェノール類は Neubert, Carlino, D'Sidocky and Fishel(Liquid Crystals and Ordered Fluids, vols 2(Edited by J F Johnson and R S Porten)Plenum Press, NY, 1973, P303) (上記実施例 5 及び 6 参照) の方法を用いてのフェノールのモノアルキレーションにより製造される。

下記工程を用いての 6-2-ペンタフル-2-クロロ-6-(6'-2-ペンタフル-2'-ナフトイルオキシ)ベンゾエートの製造



は代表的反応として記載したものであり、いずれの反応物も下記に述べる適当な等価物により置き換え得る。

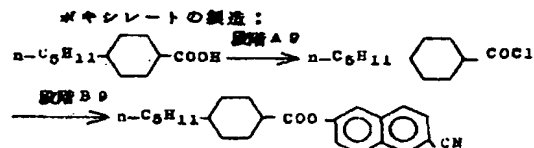
段階 A 8

6-2-ペンタフル-2-クロロ-6-ヒドロキシベンゾエートの製造はローランス (Lowrance) (Tetrahedron Lett, 1971, 3453) により記載の方法で実施し得、この方法においては、反応物（同分子量の 2-クロロ-6-ヒドロキシ安息香酸及び 6-2-ペンタフルフェノール）をトルエンに溶解させて、触媒としての硫酸及び硝酸と共にデイン及びスターク (Dean and Stark) 装置内で加熱する。エタノールからの結晶化により得られる生成物の融点は 150-151°C である。

実施例 9

本発明による液晶エステルの製造。

下記工程による 6-シアノ-2-ナフトイルトランス-6-2-ペンタフルシクロヘキサ-1-カル



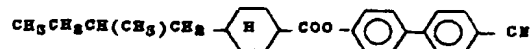
トランス-6-2-ペンタフルシクロヘキサ-1-カルボン酸クロリドは、トランス-6-2-ペンタフルシクロヘキサ-1-カルボン酸 (0.01 モル) を過剰のチオニルクロリド中に溶解させて成る溶液を 2 時間加熱することにより製造される (段階 A 9)。過剰のチオニルクロリドを除去することにより、酸クロリドの残渣が得られ、これを乾燥ピリジン (50 ml) と混合して 0-5°C に冷却する。上記実施例 8 で製造した 6-シアノ-2-ナフトール (0.012 モル) を次に加え、溶液を室温で 20 時間攪拌する。この間、反応混合物を塩化カルシウムガードチューブで大気の外より保護しておく。次にピリジンを回転蒸発により除去する。残留固体を、溶出剤としてクロロホルム又はクロロホルム：ヘキサン (2:1) 混合

物を用いて、シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより、製する。製エーテルを分離し、一定濃縮温度が得られるまでヘキサン又はメタノールから結晶化する。結晶-ネマトック液品 (C-N) ; 86.5℃; ネマトック液品-イソトロピック液 (N-I) , 168.3℃。

6-5-ヘキシルネ-タクロ-6-ヒドロキシベンゾエート (実施例8の記載により製造) に置き換えて上記工程を繰返し、<sup>c1</sup> エステル  $nC_6H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-nC_6H_{13}$  を製造した。このエステルは次の物理的特性を有する。C-N, 48℃; N-I, 131℃ (下記表3参照)。

同様の工程を段階9Aの出発物質と、トランス-4-(3-メチルブチル)シクロヘキサン-1-カルボン酸 (アルキル側鎖にキラル中心を有する) を用い、又段階9Bにおいて6'-シアノ-6-ヒドロキシピエニル (実施例7で製造) で置

き換えて、実施し次のエステルを得た。



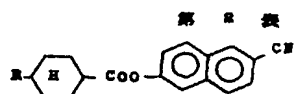
このエステルは次の物理的特性を有する。(C-SA), 77.6℃; (SA-CH), 138℃; CH-I, 190.4℃。

#### 実施例10

本発明による更に別の化合物を上記の合成方法により製造し、それらの式及び物理的特性を下記第1~4表に示す。

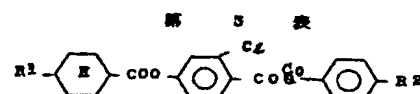
第 1 表

R	C-SA/N	SA-N	N-I
CH <sub>3</sub> -	102	-	213.3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	84.4	-	220.8
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	94.5	-	248.6
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	79.8	-	241.9
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	82.2	-	240.8
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	83.9	143.2	226.7
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	91.8	179.0	227.5



R	C-SA/N	SA-N	N-I
CH <sub>3</sub> -	113.5	-	122.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	76.0	-	144.3
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	106.8	-	172.6
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	82.0	-	166.8
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	82.0	-	168.9
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	72.6	-	160.5
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	80.0	106.0	161.0

(以下 余 白)



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-SA/N	SA-N	N-I
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	42.6	-	123.1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	52.3	-	112.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	60.5	-	116.5
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	49.0	-	144.8
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	43.2	-	134.7
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	52.0	-	139.8
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	46.1	-	130.7
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	58.0	-	143.0
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	62.4	-	131.9
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	55.0	-	134.1
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	56.3	-	126.7
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	50.0	-	145.2
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	55.2	142.0	132.2
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	52.1	130.0	136.4
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	48	52.5	121.0
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	56.5	72.7	126.8

第 4 表

R1	R2	C-N	N-I
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	81.0	163.8
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	82.0	146.4
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	82.0	162.0
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	81.0	147.8

第 5 表

R1	R2	C-SA/N	SA-N	N-I
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	66.7	-	112.0
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	62.0	(61.2)	112.6
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	71.3	100.6	111.3

第 6 表

R1	R2	C-N	N-I
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	120.0	212.0